

JP05279114/PN

SEA JP05279114/PN
L23 1 JP05279114/PN_

_FSE
*** ITERATION 1 ***

_SET SMARTSELECT ON
SET COMMAND COMPLETED

_SET HIGHLIGHTING OFF
SET COMMAND COMPLETED

SEL L23 1- PN,APPS
L24 SEL L23 1- PN APPS : 2 TERMS

SEA L24
L25 1 L24_

_DEL L25- Y
_FSORT L23
L25 1 FSO L23

0 Multi-record Families
1 Individual Record Answer 1
0 Non-patent Records

_SET SMARTSELECT OFF
SET COMMAND COMPLETED

_SET HIGHLIGHTING DEF
SET COMMAND COMPLETED

=> __D BIB ABS 1-

YOU HAVE REQUESTED DATA FROM 1 ANSWERS - CONTINUE? Y/(N):__Y

L25 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1993-374413 [47] WPIDS
DNN N93-289484 DNC C93-166077
TI Sintered alumina body prepn. - by firing moulded mixt. of mullite, Gp-IIA
element-contg. cpd. and alumina and using prod. for prodn. of
semiconductor device packaging material.
DC L03 V04 X12
PA (KYOC) KYOCERA CORP
CYC 1
PI JP 05279114 A 931026 (9347)* 5 pp <--
ADT JP 05279114 A JP 92-77232 920331
PRAI JP 92-77232 920331
AN 1993-374413 [47] WPIDS
AB JP05279114 A UPAB: 19940111

The process comprises blending (by wt.) mullite (by conversion of SiO₂) more than 2%. Gp.-IIA element cpd. (by conversion of oxides) more than 0.5% and remainder Al₂O₃. After moulding is fired at a temp. lower than 1650 deg.C.

USE/ADVANTAGE - For prodn. of package material for a semiconductor device and an insulating material. Void generation can be reduced.
Dwg.0/0

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279114

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/10		D 8924-4G		
// H 0 5 K 1/03		B 7011-4E		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-77232	(71)出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
(22)出願日	平成4年(1992)3月31日	(72)発明者	四方 邦英 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 アルミナ質焼結体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ボイドの発生を抑制することができるアルミナ質焼結体の製造方法を提供する。

【構成】 ムライトをSiO₂換算で2重量%以上、周期律表第2a族元素化合物を酸化物換算で0.5重量%よりも多く含有するとともに、残部がAl₂O₃からなる成形体を作成した後、この成形体を1650℃以下の温度で焼成するものであり、周期律表第2a族元素化合物は、CaAl₄O₇、MgAl₂O₄等のアルミネートとしても添加することが望ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ムライトを SiO_2 換算で2重量%以上、周期律表第2a族元素化合物を酸化物換算で0.5重量%よりも多く含有するとともに、残部が Al_2O_3 からなる成形体を作成した後、この成形体を 1650°C 以下の温度で焼成することを特徴とするアルミナ質焼結体の製造方法。

【請求項2】周期律表第2a族元素化合物はアルミネートである請求項1記載のアルミナ質焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置等のパッケージ材料や多層配線基板の絶縁材料として使用されるアルミナ質焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年においては、LSIの信号伝播速度の高速化及び配線パターンの高密度化が要求されているため、このような要求を満足すべく、LSIは一般に電気絶縁性を有するとともに強度的に優れたアルミナ製のパッケージに収納されてアルミナ基板に搭載されている。

【0003】そして、従来、低温で焼成するため、或いは導体金属相（メタライズ層）を接合するために、 Al_2O_3 に SiO_2 、 CaO 、 MgO 等の焼結助剤を添加し、 $1450\sim 1600^\circ\text{C}$ 程度の温度域で焼成されたパッケージが使用されている（特開平3-146464号公報等参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような方法では、一般的に焼結助剤の添加により、実際の焼成温度よりも $300\sim 500^\circ\text{C}$ 程度低温から収縮挙動が徐々に始まることが知られている。実際に SiO_2 、 CaO 、 MgO 等の焼結助剤が添加された Al_2O_3 材料では、焼成温度は $1450\sim 1600^\circ\text{C}$ であるが、収縮が開始する温度域は 1200°C 以下である。

【0005】このように、低温において液相が生成するような粉末の調整を行った場合、昇温過程で生成する液相が Al_2O_3 と反応し、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -アルカリ土類系の第2相（アノーサイドやコージェライト等）の析出と溶解が繰り返される。このような場合、結晶粒子間のネックが成長するため、粉末の活性度が低下し、このため、高温での焼成が必要となり、得られる焼結体は粒成長が進む。また、生成した液相が粒子間の気体を取り込み、磁器内部のボイド生成量を増加させる。また、粒成長に伴い磁器内部に生成するボイドが大きく成長したような磁器となるという問題があった。

【0006】従って、上記のようにして得られたアルミナ質焼結体では、研削後の表面におけるボイドが非常に多くなり、このため、焼成後の基板に形成される薄膜法による薄膜パターンや抵抗体の断線が多発したり、薄膜

抵抗値のバラツキが大きくなるなどの問題点があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような問題点について鋭意研究した結果、原料として SiO_2 粉末を使用せずに、焼結助剤としてムライト質粉末を使用することにより、焼結中にムライトが分解しながら微量成分の CaO や MgO と徐々に反応して液相となり、従来のように SiO_2 粉末を添加していた場合と比較し、約 $1200\sim 1350^\circ\text{C}$ の低温域における液相の生成およびこれに付随して生じる粒成長を抑制することができ、これにより、トラップする気体量が減少し、ボイドの発生を抑制することができることを知見し、本発明に至ったのである。

【0008】即ち、本発明のアルミナ質焼結体の製造方法は、ムライトを SiO_2 換算で2重量%以上、周期律表第2a族元素化合物を酸化物換算で0.5重量%よりも多く含有するとともに、残部が Al_2O_3 からなる成形体を作成した後、この成形体を 1650°C 以下の温度で焼成する方法である。ここで、周期律表第2a族元素化合物はアルミネートであっても良い。

【0009】以下、本発明を詳述する。 Al_2O_3 粉末に SiO_2 、 MgO 、 CaO 粉末を添加して成形し、焼成したアルミナ質焼結体のXMA分析の結果、焼結体はアルミナ結晶と、 SiO_2 過剰の $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}$ 系の粒界相により構成されていることが判った。

【0010】このような現象において、従来のように焼結助剤として、 SiO_2 粉末と CaO や MgO を添加した場合、 SiO_2 が CaO 、 MgO 等と低温で反応して低融点液相を形成し、粒界相にある気体をトラップし、ボイドが増加する原因となっていた。また、この液相がアルミナ質粉末の焼結性を低下させるようなネックの成長等を促進し、最終的に焼成温度を高め、粒成長したボイドの多い磁器を形成する。

【0011】本発明は、上記のような現象に鑑みなされたもので、焼結助剤成分の SiO_2 をムライト質粉末からのみ供給することにより、上記したような SiO_2 とカルシア、マグネシア等との低温域での反応を抑制しようとするものである。

【0012】本発明において、ムライトを SiO_2 換算で2重量%以上としたのは、2重量%よりも少ないと、アルミナ質焼結体にシミが発生し、商品としては不良となるからである。また、周期律表第2a族元素化合物を酸化物換算で0.5重量%よりも多く含有させたのは、0.5重量%以下であると、 1650°C 以下での焼成が困難となるからである。

【0013】尚、周期律表第2a族元素としては、 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Ba があり、周期律表第2a族元素化合物としては、その酸化物およびこれらを実質的に含む塩等がある。また、周期律表第2a族元素は一種よりも

10

20

30

40

50

3

2種含有した方がよい。さらに、アルミナ質焼結体を作成するには、特性上の点から、ムライトとして添加される SiO_2 量と、周期律表第2a族元素化合物の酸化物換算量との比は、 $(\text{SiO}_2) : (\text{第2a族元素化合物}) = 70 \sim 80 : 20 \sim 30$ であることが望ましい。

【0014】ここで、周期律表第2a族元素化合物はアルミネートであることが望ましい。

【0015】そして、この場合には、アルミナの添加量は少なくともよい。これはアルミネートが安定であるため、ムライトと周期律表第2a族元素の反応を抑制し、ムライト中の過剰な SiO_2 が液相となるのを抑制するとともに添加したアルミナ粉末およびアルミネートからアルミナが供給されるからである。尚、周期律表第2a族元素のアルミネートとしては、 CaAl_2O_4 、 CaAl_4O_7 、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 MgAl_2O_4 、 BaAl_2O_4 がある。

【0016】1650℃以下で焼成することにしたのは、1650℃よりも高い温度で焼成すると結晶粒子が異常粒成長し、それに伴い巨大ボイドが生成するようになるからである。

【0017】そして、本発明のアルミナ質焼結体の製造方法は、平均結晶粒径0.5～3 μm のアルミナ質粉末と、平均結晶粒径1～4 μm のムライト質粉末と、例えば、 CaCO_3 、 MgCO_3 粉末等の平均結晶粒径0.5～3 μm の周期律表第2a族元素の酸化物や炭酸塩、硝酸塩等の化合物と、ブチラル等のバインダーを添加したものを、回転ミル等により24時間以上湿式粉碎混合し、公知の成形手段、例えば、ドクターブレード法により成形し、この後、例えば、還元性雰囲気や酸化性雰囲気中のトンネル炉等で1600℃以下で焼成する。周期律表第2a族元素の酸化物や塩の代わりに、例えば、 CaAl_4O_7 、 MgAl_2O_4 粉末等の平均結晶粒径0.5～3 μm のアルミネートを添加することが望ましい。

【0018】

【作用】本発明によれば、焼結助剤成分の SiO_2 をムライト質粉末からのみ供給することにより、 SiO_2 とカルシア、マグネシア等との低温域での反応を抑制しようとするものである。このような反応を抑制するために、焼結助剤として、ムライト質粉末を用いると、焼結過程においてムライト質粉末が分解しながらカルシア、マグネシア等と反応するため、 SiO_2 粉末を添加した系より液相の形成温度が高く、粉末の活性度を低下させるネックの成長等を抑制することができる。

【0019】ムライト粉末を加え、さらに、 MgO 、 CaO をアルミネートとして添加した場合、 SiO_2 との反応がさらに抑制され、 MgO 、 CaO を単独で添加し

4

た系よりもさらに高密度な成形体を得られ、焼結体中のボイド生成量もさらに減少する。

【0020】即ち、周期律表第2a族元素化合物が添加される場合、ムライトの分解温度はおよそ1350℃以上であり、この温度でムライト中の SiO_2 成分は MgO 、 CaO 等と反応し、最終的に SiO_2 が過剰な粒界相を構成する。ムライトとして SiO_2 を添加することにより、液相の生成温度と焼結過程に生じる Al_2O_3 粒子の粒成長を抑制するものであり、これにより、ボイドの減少した、高密度の磁器が得られる。

【0021】また、従来の材料ではほぼ1200℃から焼成収縮挙動が生じるのに対し、本発明の方法によれば、1350℃以下においての収縮挙動がほとんど認められず、1350℃以上の温度域において収縮速度が高くなる傾向にある。1350℃以下での焼成収縮がほとんど生じないことから、還元性雰囲気での脱脂及び焼成が容易となり、これまで還元性雰囲気での脱脂及び焼成ができなかったと考えられていたサブミクロンの粉末を使用しても、還元性雰囲気中において高密度な焼結体を得られる。

【0022】そして、従来の方法では焼結体のボイド面積率が5～8%であるのに対して、本発明の方法では4%以下にすることが可能となる。また、微細組織の焼結体を得られるため、抗折強度が向上し、構造材料用としても有効である。

【0023】

【実施例】

実施例1

原料として Al_2O_3 粉末（平均結晶粒径1.5 μm ）に、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比率が50/50～80/20のムライト質原料粉末（平均結晶粒径3 μm ）と、 CaCO_3 、 MgCO_3 粉末（平均結晶粒径1.5 μm ）を、成形体組成が表1に示す割合となるように秤量混合し、成形した後、表1に示したような焼成温度条件で焼成した。尚、 CaCO_3 、 MgCO_3 粉末は、 CaO 、 MgO に変化したものとして表した。

【0024】得られた焼結体に対して、画像解析装置を用いて焼結体の鏡面研磨面を測定し、ボイド面積占有率を測定した。また、焼結体の結晶相をX線回折測定により同定し、抗折強度をJISR1601により3点曲げ強度を測定した。

【0025】尚、比較のために、助剤としての SiO_2 をムライト質粉末で添加する代わりに SiO_2 粉末を添加した（No.1, 3, 5, 8）

【0026】

【表1】

10

20

30

40

試料 No	成形体組成 (重量%)				焼成 温度 (°C)	ポイド 面積 占有率 (%)	強度 (Kg/mm ²)	焼結体組成 (重量%)			備 考
	Δライト (SiO ₂ 換算量)	CaO	MgO	Al ₂ O ₃				Al ₂ O ₃	SiO ₂	その他	
* 1	3	0.5	0.5	残部	1600	4.9	32	98	3	1	SiO ₂ 粉末添加
* 2	2	—	0.5	残部	1670	1.9	42	97.5	2	0.5	2a族 MgOのみ添加
* 3	5	1.0	1.0	残部	1580	5.7	31	93	5	2	SiO ₂ 粉末添加
4	3	0.5	0.5	残部	1600	2.2	41	96	3	1	
* 5	7.6	1.2	1.2	残部	1570	6.8	28	90	7.6	2.4	SiO ₂ 粉末添加
6	3	1.0	—	残部	1600	2.7	40	96	3	1	2a族 CaOのみ添加
7	3	0.5	0.5	残部	1580	2.1	42	96	3	1	
* 8	12	1.5	1.5	残部	1520	7.0	24	85	12	3	SiO ₂ 粉末添加
9	5	1.0	1.0	残部	1560	2.5	40	93	5	2	
10	7.6	1.2	1.2	残部	1550	3.3	39	90	7.6	2.4	
11	12	1.5	1.5	残部	1500	3.8	35	85	12	3	
12	16	—	4.0	残部	1460	3.9	35	80	16	4	2a族 MgOのみ添加
13	12	1.5	1.5	残部	1490	3.5	36	85	12	3	
14	12	1.5	1.5	残部	1480	3.4	36	85	12	3	
* 15	1	1.0	—	残部	1650	2.8	43	98.5	1	0.5	シミが発生
16	2	0.35	0.35	残部	1650	2.0	41	97.3	2	0.7	

*印は本発明の範囲外の試料を示す。
CaO, MgO はCaO₂, MgCO₃として添加した。

【0027】上記表1より、本発明の範囲内のアルミナ質焼結体は、少なくとも表面のポイド面積占有率が4%以下であり、強度的にも優れた良好な特性を有することが判った。

【0028】実施例2

原料としてAl₂O₃粉末 (平均結晶粒径1.5μm) に、Al₂O₃/SiO₂比率が50/50~80/20のムライト質原料粉末 (平均結晶粒径3μm) と、CaAl₂O₄, MgAl₂O₄粉末 (平均結晶粒径1.5

μm) を、成形体組成が表2に示す割合となるように秤量混合し、成形した後、表2に示したような焼成温度条件で焼成した。尚、CaAl₂O₄ (CaO・Al₂O₃)、MgAl₂O₄ (MgO・Al₂O₃) は、それぞれCaO, MgO, Al₂O₃換算して表した。

【0029】得られた焼結体に対して、実施例1と同様に特性を測定した。

【0030】

【表2】

試料 No	成形体組成(重量%)				焼成 温度 (℃)	ボイド 面積 占有率 (%)	強度 (Kg/mm ²)	焼結体組成(重量%)			備 考
	ムライト (SiO ₂ 換算量)	CaO	MgO	Al ₂ O ₃				Al ₂ O ₃	SiO ₂	その他	
17	2	—	0.5	残部	1660	1.6	44	97.5	2	0.5	
18	3	0.5	0.5	残部	1580	1.8	43	96	3	1	
19	3	0.5	0.5	残部	1580	1.7	45	96	3	1	
20	3	0.5	0.5	残部	1570	1.7	44	96	3	1	
21	5	1.0	1.0	残部	1550	2.1	43	93	5	2	
22	5	—	2.0	残部	1550	2.2	42	93	5	2	2a族 MgOのみ添加
23	5	2.0	—	残部	1570	3.6	39	93	5	2	2a族 CaOのみ添加
24	7.6	1.2	1.2	残部	1540	2.9	40	90	7.6	2.4	
25	12	1.5	1.5	残部	1470	3.2	36	85	12	3	
26	16	—	4.0	残部	1460	3.8	35	80	16	4	2a族 MgOのみ添加
27	12	1.5	1.5	残部	1480	3.0	37	85	12	3	
28	12	1.5	1.5	残部	1480	3.1	37	85	12	3	
*29	1	1.0	—	残部	1640	2.0	46	98.5	1	0.5	シミが発生
30	2	0.35	0.35	残部	1640	1.9	40	97.3	2	0.7	

*印は本発明の範囲外の試料を示す。
試料No.17~30では、CaO, MgO 源としてCaAl₂O₄, MgAl₂O₄ を添加した。

【0031】上記表2より、本発明の範囲内のアルミナ質焼結体は、少なくとも表面のボイド面積占有率が4%以下であり、強度的にも優れた良好な特性を有することが判った。

【0032】

【発明の効果】本発明のアルミナ質焼結体の製造方法では、焼結助剤成分のSiO₂をムライト質粉末として供給したので、焼結過程においてムライト質粉末が分解し

ながらカルシア、マグネシア等と反応し、SiO₂とカルシア、マグネシア等との低温域での反応を抑制することができ、これにより、粉末の活性度を低下させるネックの成長等を抑制することができ、ボイドの減少した、高密度の磁器を得ることができる。従って、本発明のアルミナ質焼結体の製造方法では、薄膜法によるパターンや抵抗の断線を防止することができる。